WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Būro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 93/12153

C08G 18/02, 18/18

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

24. Juni 1993 (24.06.93)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP92/02825

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. Dezember 1992 (07.12.92)

(30) Prioritätsdaten:

P 41 41 722.4

18. Dezember 1991 (18.12.91) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bayerwerk, D-5090 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KIRCHMEYER, Stephan [DE/DE]; Heymannstrasse 36, D-5090 Leverkusen (DE). WOLFRUM, Christian [DE/DE]; Gerstenkamp 12, D-5000 Köln 80 (DE). MÜLLER, Hanns, Peter [DE/ DE]; Hollweg 20, D-5068 Odenthal (DE).

BAYER AKTIENGESELL-(74) Gemeinsamer Vertreter: SCHAFT; Bayerwerk, D-5090 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: ISOCYANATE-TRIMERIZATION CATALYST

(54) Bezeichnung: ISOCYANAT-TRIMERISIERUNGSKATALYSATOR

(57) Abstract

The invention concerns a composition which catalyses the trimerization of isocyanates to isocyanurates, a method of producing polyisocyanurate plastics by reacting together organic di- or polyisocyanates, and the use of such plastics.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, welche die Trimerisierungsreaktion von Isocyanaten zu Isocyanuraten katalysiert, ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanuratkunststoffen durch Umsetzung von organischen Di- oder Polyisocyanaten und ihre Verwendung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AT AU BB BE BF BG CF CG CH CCI CM CS CZ | Österreich Australien Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Kanada Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Cöte d'Ivoire Kamerun Tschechoslowakei Tschechischen Republik | FR GA GB GN GR HU IE IT JP KP KR LL LL LL | Frankreich Gabon Vereinigtes Königreich Guinea Griechenland Ungarn Irland Italien Japan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Kasachstan Liechtenstein Sri Lanka | MR MW NL NO NZ PL PT RO RU SD SE SK SU TD TG | Mauritanien Malawi Niederlande Norwegen Neuseeland Polen Portugal Rumänien Russische Föderation Sudan Schweden Slowakischen Republik Senegal Soviet Union Tschad Togo |
|---|---|---|---|--|---|
| CM CS | Kamerun Tschechoslowakei | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |

10

20

25

Isocyanat-Trimerisierungskatalysator

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, welche die Trimerisierungsreaktion von Isocyanaten zu Isocyanuraten katalysiert, ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanuratkunststoffen durch Umsetzung von organischen Dioder Polyisocyanaten und ihre Verwendung.

Polyisocyanuratkunststoffe oder Polyurethankunststoffe mit einem Anteil an Polyisocyanuratstrukturen zeichnen sich gegenüber reinen Polyurethankunststoffen durch eine bessere Dimensionsstabilität bei höherer Temperatur und einen inhärenten Flammschutz aus. Dieser bewirkt, daß bei solchen Systemen auf Flammschutzmittel vollständig oder zumindest teilweise verzichtet werden kann, ohne daß sich die Brandeigenschaften verschlechtem.

Besonders bei der Herstellung von Gießharzformkörpern oder Schaumstoffen müssen die Materialien innerhalb kurzer Zeit zumindest soweit aushärten, daß sie eine gewisse Dimensionsstabilität besitzen oder sich entformen lassen.

Eine Vielfalt von Katalysatoren ist zur Herstellung von Polyisocyanuratkunststoffen wirksam, da diese Katalysatoren Di- oder Polyisocyanate unter Bildung von Isocyanuratstrukturen trimerisieren. Es handelt sich dabei um so unterschiedliche Verbindungsklassen wie Alkalioxide, quartäre Ammoniumhydroxide, Mannichbasen von Phenolen, Triazine oder Friedel-Crafts-Katalysatoren wie Aluminiumtrichlorid.
 Diese und viele andere Trimerisierungskatalysatoren sind beispielsweise beschrieben in: Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Band E20 "Makromolukulare Stoffe", Herausgeber H. Bartl, J. Falbe, Georg Thieme Verlag,

ĸ.

Stuttgart, New York 1987, S. 1741-1744, A.A.R. Sayigh, Adv. Urethane Sci. Technol 3 (1974) 141; J.E. Kresta, C.S. Shen, K.C. Frisch, Adv. Urethane Sci 5 Technol 3 (1974) 165. In der technischen Anwendung haben sich von diesen Katalysatoren nur wenige bewährt. Dazu gehören beispielsweise Mannichbasen von Phenolen (DE-B 1 694 214, DE-B 1 694 215, DE-B 1 720 768, DE-B 1 720 769, DE-B 1 809 391, DE-A 2 551 634, DE-A 2 737 211), Hexahydro-1,3,5-triazine (US-A 2 993 870, US-A 3 891 579), Kaliumacetat in komplexierenden Lösungs-10 mitteln wie Bis-[2-hydroxyethyl]ether, Alkoholate und die Kombination aus Oxiran und tertiärem Amin (US-A 2 979 485, DE-B 1 904 575).

15

20

25

Sowohl Alkoholate wie auch andere stark basische Katalysatoren wie Salze von Amiden sind außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich, so daß sich ihre Handhabung kompliziert, sie eine geringe Lagerstabilität besitzen und eine Anwendung mit Wasser als Treibmittel ausgeschlossen ist. Mannichbasen, Triazine und die Kombination von Oxiran und tertiärem Amin zeichnen sich im Vergleich mit komplexiertem Kaliumacetat durch eine mäßige Aktivität aus. Dadurch ist es nicht möglich, die Abbindezeiten von Gießharzform- oder Schaumstoffen unter einen gewissen Wert zu senken. Einerseits sind übermäßige Mengen an zugesetztem Katalysator nicht wünschenswert, da sie die Alterungsbeständigkeit und z.B. elektrische Eigenschaften negativ beeinflussen, andererseits bewirkt der weitere Zusatz von Katalysator ab einer gewissen Schwelle nur noch eine geringe Steigerung der Reaktivität des Systems. Komplexiertes Kaliumacetat besitzt eine ausgezeichnete Katalyseaktivität und ist auch in geringen Mengen bereits hochwirksam. Allerdings besitzt komplexiertes Kaliumacetat eine Reihe von Nachteilen. In Abwesenheit von Polyolen erfolgt die Reaktion mit Isocyanaten bzw. Prepolymeren nur sehr langsam, so daß bei der Verwendung von komplexiertem Kaliumacetat die Mitverwendung von Polyolen zwingend nötig ist. Außerdem ist Kalium-30 acetat mit einer Reihe von Flammschutzmitteln nicht kombinierbar und besitzt speziell bei Kombination mit Wasser als Treibmittel den Nachteil, daß sich schwankende und nicht reproduzierbare Liege-, Steig- und Abbindezeiten ergeben können, so daß sich in solchen Fällen die technische Anwendung und insbesondere 35 die Verarbeitung auf Maschinen verbietet.

Die Kombination von Polycarbonsäure bzw. Polycarbonsäureanhydrid, tertiärem Amin und/oder Alkohol und eine Polyepoxid wird in US-A 3 620 987 zur Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffen vorgeschlagen. Allerdings ist aus dieser Patentschrift keine Lehre für die Lösung des oben beschriebenenen Problems zu entnehmen. In US-A 3 620 987 wird nämlich die Polycarbonsäure bzw. das Polycarbonsäureanhydrid als Reaktionspartner zur Bildung von Polyimidstrukturen und nicht in katalytische Mengen eingesetzt. Die Trimerisierungsreaktion wird konventionell mit einem Triazin-Katalysator durchgeführt.

Es wurde nun gefunden, daß eine Mischung aus

15

25

30

35

- a) einer oder mehreren Verbindungen, die gleichzeitig in einer Verbindung oder in getrennten Verbindungen Carbonsäuregruppen und tertiäre Aminogruppen enthalten, und
- 20 b) mindestens einer Verbindung, die 1,2-Epoxidgruppen aufweist,

nach Erhitzen auf eine Temperatur von 50 bis 150°C über eine Zeitdauer, die ausreicht, die beim Erhitzen stattfindenden Reaktionen im wesentlichen vollständig ablaufen zu lassen, eine überraschend hohe katalytische Aktivität bezüglich der Trimerisierung von Isocyanaten aufweist.

Die beim Erhitzen ablaufenden Reaktionen sind sehr unterschiedlicher Art. Es wird kein einheitliches Reaktionsprodukt erhalten. In der erhitzten Mischung werden Moleküle sehr unterschiedlicher Größe gefunden, die sowohl kleiner als auch größer als die Moleküle der eingesetzten Verbindungen sind. Nur ein Teil der ursprünglich vorhandenen reaktiven Gruppen werden wiedergefunden. Offenbar beruht die Katalyse der Trimerisierungsreaktion auf einer sehr komplexen Wechselwirkung der Isocyanate in Gegenwart sehr unterschiedlicher, einzeln teilkatalytisch wirksamer Substanzen, deren Zusammenwirkung erst die Trimerisierung wirksam katalytisch fördert.

PCT/EP92/02825 WO 93/12153

15

20

25

30

35

-4-

Aufgrund des experimentellen Befundes besteht Anlaß zu der Vermutung, daß die erfindungsgemäße reagierte Mischung ihre optimale katalytische Wirkung (im Sinne eines minimalen Katalysatorbedarfs) dann entfaltet, wenn die Mischungsbestandteile so eingesetzt werden, daß vor dem Erhitzen das Verhältnis von 1,2-Epoxidgruppen zu Carbonsäuregruppen zu tertiären Aminogruppen molar etwa zwischen 1:1:1 bis 1:1:2 liegt.

Abweichungen im molaren Verhältnis von Carbonsäuregruppen zu tertiären Aminogruppen im Bereich zwischen 0,01 und 1,5 führen nur zu geringfügigen Katalysator-Mehrbedarf. Bevorzugt werden aber Mischungen eingesetzt, bei denen das molare Verhältnis zwischen 0,4 und 1,3 liegt.

Auch ein Unterschuß an Epoxidgruppen in der Mischung bis zu einem molaren Verhältnis von Epoxidgruppen zur Summe der Carbonsäure- und Aminogruppen von 0,15 führt nach Erhitzen noch zu Katalysatoren, die denen des Standes der Technik weit überlegen sind. Dies gilt auch für einen Überschuß an Epoxidgruppen bis zu einem Verhältnis wie oben definiert von 1, vorzugsweise bis 0,6.

Die Mischung soll ferner einen Gehalt an als tertiäres Amin gebundenem Stickstoff von 0,05 bis 7, vorzugsweise bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 2 Gew.-%, enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine durch Erhitzen in eine Katalysatorzusammensetzung für die Trimerisierung von Isocyanatgruppen überführbare Mischung enthaltend

a) eine oder mehrere Verbindungen die gleichzeitig in einer Verbindung oder in getrennten Verbindungen Carbonsäuregruppen und tertiäre Aminogruppen aufweisen, wobei das molare Verhältnis von Carbonsäuregruppen zu tertiären Aminogruppen 0,01 bis 1,5 beträgt, und

٠ کے

b) mindestens eine Verbindung, die 1,2-Epoxidgruppen aufweist,

wobei das molare Verhältnis von 1,2-Epoxidgruppen zur Summe der Carbonsäuregruppen und tertiären Aminogruppen zwischen 0,15 und 1 beträgt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner eine Katalysatorzusammensetzung, die erhältlich ist durch Erhitzen der oben genannten Mischung auf eine Temperatur zwischen 50 und 150°C, vorzugsweise 80 bis 130°C, über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten, vorzugsweise über einen Zeitraum von 30 Minuten bis 8 Stunden, wobei im allgemeinen eine Erhitzungszeit über bis 3 Stunden ausreichend ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung der Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von Polyisocyanuratkunststoffen, vorzugsweise zelligen Polyisocyanuratkunststoffen.

Schließlich ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanuratkunststoffen durch Polymerisation von

- a) Di= und/oder Polyisocyanaten,
- b) gegebenenfalls mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktionsfähigen
 Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen, molar im Unterschuß zu
 Komponente a),
 - c) gegebenenfalls weiteren Zusatzmitteln und Hilfsstoffen,
- das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polymerisation in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung erfolgt.

Vorzugsweise soll der Unterschuß der Komponente b) so bemessen sein, daß die Isocyanatkennzahl mindestens 130 beträgt.

WO 93/12153 PCT/EP92/02825 '

-6-

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es nicht notwenig, daß die Katalysatorzusammensetzung als solche eingesetzt wird. Vielmehr kann die Katalysatorzusammensetzung einen oder mehrere oder alle Bestandteile b) und c) enthalten.

c

÷

Es hat sich ferner gezeigt, daß die Bestandteile b) und c) im allgemeinen auch vorteilhaft bereits der in die Katalysatorzusammensetzung überführbaren Mischung zugefügt werden können und gemeinsam erhitzt werden können. Wesentlich ist lediglich, daß während der Erhitzung Isocyanate gemäß Komponente a) noch nicht zugegen sind.

Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung wird bei dem Polymerisationsverfahren vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bis 2 Gew,.%, bezogen auf die Polymerisationsmischung, eingesetzt. Diese Mengenangaben beziehen sich auf die Katalysatorzusammensetzung als solche. Wurde die Katalysatorzusammensetzung bereits in Gegenwart von Komponente b) und c) hergestellt, so sind diese Komponenten nicht der Katalysatorzusammensetzung zuzurechnen.

25

30

35

Es soll noch bemerkt werden, daß es im Falle der Herstellung von Isocyanurat/Epoxid-Kombinationskunststoffen zweckmäßig sein kann, zumindest einen Teil der
Epoxid-Komponente der Katalysatorzusammensetzung zuzuschlagen und über diese
in die Polymerisationsmischung einzuführen. In diesem Falle kann die Epoxid-Komponente ohne Nachteil auch bereits der in die Katalysatorzusammensetzung überführbaren Mischung zugegeben werden. Eine derartige Katalysatorzusammensetzung weist einen viel höhreren Epoxid-Gehalt, bezogen auf Carbonsäure- und
tertiäre Aminogruppen auf, als erfindungsgemäß gefordert. Im Rahmen der Terminologie der vorliegenden soll eine derartige Katalysatorzusammensetzung mit
erhöhtem Epoxid-Gehalt als eine erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung
betrachtet werden, die bereits Komponenten der Polymerisationsmischung enthält,
nämlich das zusätzliche Epoxid.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Polyisocyanuratkunststoffe, eignen sich insbesondere für Gießharzformstoffe, beispielsweise für

30

35

Formkörper, wie technische Gehäuse, Geräteteile, Füllschaum, Gießkörper, Isolierstege für Fensterprofile, Rollen, Walzen, Kegelkugeln, Kegel, Rohre, Filterplatten, Paletten, Modellbauplatten usw. als Schichtpreßstoffe, Polstermaterialien, Matrazen, Dämmstoffe, Beschichtungen, gummielastische Materialien oder Lacke.

Wie dem Fachmann bekannt ist, verlangsamt üblicherweise der Zusatz von 10 Protonensäuren die Bildung von Polyisocyanuratstrukturen, da diese die meist basischen Katalysatoren protonieren und in eine unwirksame Form überführen. Wie dem Fachmann ferner bekannt ist, sind zwar Kombinationen aus tertiären Aminen und Epoxiden für die Trimerisierung geeignet, aber nicht lagerstabil. Zudem ist die Reaktivität dieser Kombinationskatalysatoren im Vergleich mit den erfindungs-15 gemäßen katalytisch wirksamen Zusammensetzungen wesentlich geringer. Es ist daher völlig überraschend und nicht vorhersehbar, daß gerade die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine solch hohe katalytische Wirksamkeit besitzen. Es ist außerdem für den Fachmann überraschend, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine hohe Lagerstabilität besitzen und zudem auch in 20 Abwesenheit von Polyolen die Trimerisierungsreaktion sicher und schnell katalysieren.

Die in den Katalysatorzusammensetzungen enthaltene, Carbonsäuregruppen tragende Komponente umfaßt mindestens eine Verbindung, welche zumindest eine Carbonsäuregruppe enthält. Diese Verbindungen können z.B. aliphatische, alicyclische, aromatische oder heterocyclische Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren darstellen, die gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen tragen können. Geeignet sind beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder höhere gesättigte oder ungesättigte Alkancarbonsäuren wie Ölsäure. Stearinsäure, Palmitsäure oder Linolsäure, Cyclobutancarbonsäure, Cyclohexancarbonsäure. Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-dicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Terephthalsäure oder Salicylsäure. In Frage kommen weiterhin Verbindungen mit einem Molekulargewicht von in der Regel 400 bis 10 000, die neben Hydroxylfunktionen noch eine geringe Menge an Carbonsäurefunktionalität besitzen. Es sind dies bevorzugt Polyesterpolyole mit einer restlichen Säurezahl vom 0,5 bis 20 mg KOH/g. Bevorzugt sind flüssige Verbindungen mit

10

15

20

25

30

35

zumindest einer Carbonsäuregruppe pro Molekül und mit geringem Dampfdruck, so daß sie nur einen geringen wahrnehmbaren Geruch besitzen. Besonders bevorzugt sind Fettsäuren wie Ölsäure oder Linolsäure.

Die in den Katalysatorzusammensetzungen enthaltene, tertiäre Amingruppen tragende Komponente umfaßt mindestens eine Verbindung mit tertären Aminogruppen. Diese Verbindung können z.B. aliphatische, alicyclische, aromatische oder heterocyclische tertiäre Mono-, Di- oder Polyamine darstellen, die gegebenenfallls weitere funktionelle Gruppen tragen, z.B. Triethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Pentamethyldiethylentriamin und höhrere Homologe (DE-S 2 624 527, 2 624 528), 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazine (DE-OS 2 636 787), N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)adipat, N,N-Dimethyl-B-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, monocyclische und bicyclische Amidine (DE-A 1 720 633), Bis-(Dialkylamino)alkylether (US-A 3 330 782, DE-B 1 030 558, DE-A 1 804 361, DE-A 2 618 280) sowie Amidgruppen (vorzugsweise Formamidgruppen aufweisende tertiäre Amine gemäß DE-A 2 523 633 und DE-A 2 732 292. In Frage kommen weiterhin gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiäre Amine, z.B. Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-diethanolamin-ethyl-diethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin sowie deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden wie Propylenoxid. Bevorzugt sind Amine mit nur einem geringen Dampfdruck wie z.B. N,N-Dimethylcyclohexylamin, Bis(3-dimethylaminopropyl)formamid und 2-Dimethylaminoethanol.

Die in den Katalysatorzusammensetzungen enthaltene Epoxidgruppen tragende Komponente umfaßt mindestens eine Verbindung, welche zumindest eine 1,2-Epoxidgruppe enthält. Es sind dies aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Verbindungen mit Epoxidgruppen, die an sich bekannt und technisch gebräuchlich sind. Solche Verbindungen können eine und mehrere Epoxidgruppen pro Molekül enthalten. Die die Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen zugrundeliegenden Verbindungen haben 1 bis 20 C-Atome und stellen

25

30

35

epoxidierbare Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride, Alkohole, Dialkohole, Poly-5 alkohole oder ungesättigte Verbindungen dar. Die epoxierbaren cycloaliphatischen Verbindungen stellen Ringe mit 3 bis 7 C-Atomen, bevorzugt mit 5 bis 6 C-Atomen dar, welche ihrerseits bis zu 3 Methyl- oder Ethergruppen tragen, daß sie zu den obengenannten Verbindungsklassen zählen. Als aromatische Verbindungen seien Phenole, Polyphenole, Carbonsäuren, Polycarbonsäuren, Oxycarbobsäuren, aro-10 matische Amine oder aromatische Polyamine genannt, deren Grundgerüst ein Benzol- oder Naphthalinkern ist. Ferner gehören zu solchen aromatischen Verbindungen solche, deren Grundgerüst aus zwei Benzolkernen zusammengesetzt ist, die durch eine Einfachbindung, durch eine C₁-C₆-Alkylengruppe, durch eine C₅-C₆-Cycloalkylidengruppe, C2-C6-Cycloalkylengruppe, eine durch 15 Sauerstoff, Schwefel, -SO₂- oder -CO verknüpft sind.

Als Grundgerüst für epoxidierbare heterocyclische Verbindungen seien aromatische oder nicht-aromatische 5- oder 6-Ringe mit einem oder zwei Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatomen genannt, die Hydroxyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen zur Epoxidierung tragen.

Beispiele solcher Verbindungen sind: Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, 1-Hexenoxid, Styroloxid, Cyclohexenoxid oder Norbornenoxid, Polyglycidylether ein- oder mehrwertiger Phenole, beispielsweise Phenol, Kresol, Brenzkatechin, Resorchin, Hydrochinon, 4,4-Dihydroxydiphenyldimethylmethan, 4,4'-Dihydroxy-4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Tris-(4-hydroxy-3,3'-dimethyl-diphenylpropan, phenyl)-ethan, von Chlorierungs- und Bromierungsprodukten der vorstehend genannten Polyphenole, von Novolaken (Umsetzungsprodukte von ein oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehyden, inbesondere Formaldehyd, in Gegenwart sauerer Katalysatoren); Phenyl-Epoxid-Verbindungen auf der Basis von aromatischen Aminen und Epichlorhydrin, beispielsweise N-Di(2,3-epoxypropyl)anilin, N-N'-Dimethyl-N,N'-diepoxypropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, N-Diepoxypropyl-4aminophenylglycidylether (GB-A 722 830 und GB-A 816 923); Glycidylester mehrwertiger aromatischer, aliphatischer und cycloalphatischer Carbonsäuren wie Phthalsäurediglycidylester, Adipinsäurediglycidylester und Glycidylester von Umsetzungsprodukten aus 1 Mol eines aromatischen oder cycloaliphatischen Dicar-

30

35

ï

bonsäureanhydrids und 1/2 Mol eines Diols bzw. 1/n eines Polyols mit n Hydroxylgruppen (n = 2-6) oder Hexahydrophthalsäureglycidylester, die gegebenenfalls mit 5 Methylgruppen substituiert sein können; Glycidylether mehrwertiger Alkohole, beispielsweise von 1,4-Butandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Petaerythrit und von Polyethylenglykolen; weitere Glycidylverbindungen, wie Triglycidylisocyanurat, N,N-Diepoxypropyloxamid; Epoxidierungsprodukte von ungesättigten oder mehrfach ungesättigten (cyclo)aliphatischen Verbindungen wie vegetablischen Ölen und 10 deren Umwandlungsprodukten, Epoxidierungsprodukte von Di- und Polyolefinen, wie z.B. Butadien, Vinylcyclohexan, 1,5-Cycloactadien, 1,5,9-Cyclododecantrien, Polymerisaten und Mischpolymerisaten, die noch epoxidierbare Doppelbindungen enthalten, beispielsweise auf Basis Butadien, Polyisopren, Butadien-Styrol-Misch-15 polymerisaten, Divinylbenzoldicyclopentadien, ungesättigten Polyestern, ferner Epoxidierungsprodukte von Olefinen, welche durch Diels-Alder-Addition zugänglich sind und anschließend durch Epoxidierung in Polyepoxide überführt werden oder aus Verbindungen, die zwei Cyclopenten- oder Cyclohexanringe über Brückenatomgruppen der obengenannten Art verknüpft enthalten; weiterhin seien Poly-20 merisate von ungesättigten Monoepoxiden genannt, beispielsweise von Methacrylsäureglycidylestern oder Allylglycidylethern.

Bevorzugt sind Phenylglycidylether, Glycidylether mehrwertiger Alkohole wie Butandiolbisglycidylether oder Hexandiolbisglycidylether, flüssige Epoxidharze auf Basis von Bisphenol A oder Bisphenol F, sowie flüssige epoxidierte Fettsäureester.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend Carbonsäuregruppen, tertiäre Aminogruppen, 1,2-Epoxidgruppen werden vor Verwendung als Trimerisierungskatalysator einer Wärmebehandlung unterzogen. Die Wärmebehandlung erfolgt durch mehrstündiges Erhitzen auf eine Temperatur von 50 bis 150°C, vorzugsweise auf eine Temperatur von 80 bis 120°C. Erst nach dieser Wärmebehandlung besitzen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen katalytische Aktivität.

Wie dem Fachmann bekannt ist, lassen sich Polyisocyanuratkunststoffe mit den verschiedenartigsten physikalischen Eigenschaften aus Polyisocyanaten und

- gegebenenfalls Verbindungen mit mehreren Hydroxyl-, Amin- und/oder Carboxylgruppen enthaltenden Verbindungen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von
 Wasser und/oder Treibmitteln, Katalysatoren, Emulgatoren und anderen Zusatzstoffen herstellen. Polyisocyanuratkunststoffe sind beispielsweise beschrieben in
 Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Band E20 "Makromolekulare

 Stoffe", Herausgeber H. Bartl, J. Falbe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York
 1987, S. 1749-51 und den hierin genannten Zitaten. Neben den Isocyanuratstrukturen können Polyisocynuratkunststoffe durch zusätzliche Vernetzungsreaktionen noch Allophanat- und Biuretstrukturen enthalten.
- Bei geeigneter Wahl der Komponenten können homogene oder zellförmige Produkte sowie weiche, elastische als auch starre bzw. zwischen diesen Extremen liegende Varianten, hergestellt werden.

Für die Herstellung von Polyisocyanuratkunststoffen werden im allgemeinen 20 folgende Ausgangskomponenten verwendet:

- mindestens eine Polyisocyanatkomponente,
- mindestens ein Trimerisierungskatalysator, welcher als Verbindung oder in Form von Zusammensetzungen vorliegen kann,
- 25 gegebenenfalls eine Komponente mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und
 - gegebenenfalls weitere Zusatz- und Hilfsmittel.

Als Zusatz- und Hilfsmittel bezeichnet man z.B. Treibmittel, weitere Katalysatoren, oberflächenaktive Zusatzstoffe, Reaktionsverzögerer und weitere Zusatzstoffe wie Alterungsschutzmittel, Weichmacher, Flammschutzmittel und Füllstoffe.

Als Polyisocyanatkomponente können aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Band E20 "Makromolekulare Stoffe", Herausgeber H. Bartl, J. Falbe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, S. 1587-1593, beschrieben werden, z.B. Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetra-

35

methylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-Diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenyldiisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat.

Ferner kommen beispielsweise als Polyisocyanatkomponenten in Frage: Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanate, wie sie durch 15 die Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden (z.B. GB-A 874 430, 848 671), m- und p-Isocyanatophenylsulfonylisocyanate (z.B. US-A 3 454 606) perchlorierte Arylpolyisocyanate (z.B. US-A 3 277 138), Carbodiimid aufweisende Polyisocyanate (z.B. DE-B 1 092 007, US-A 3 152 162, DE-A 2 504 400, DE-A 2 537 685, DE-A 2 552 350), Norbornan-Diiso-20 cyanate (z.B. US-A 3 492 330), Allophanatgruppe aufweisende Polyisocyanate (z.B. GB-A 994 890, BE-A 761 626, NL-A 7 102 524), Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate (z.B. US-A 3 001 973, DE-B 1 022 789, 1 222 067, 1 027 394, DE-A 1 929 034, 2 004 048), Urethangruppen aufweisene Polyisocyanate (z.B. BE-A 752 261, US-A 3 394 164, 3 664 457), acylierte Harnstoffgruppen aufweisende 25 Polyisocyanate (z.B. DE-A 1 230 778), Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate (z.B. US-A 3 124 605, 3 201 372, GB-A 889 050), durch Telomerisierungsreaktionen hergestellte Polyisocyanate (z.B. US-A 3 654 106), Estergruppen aufweisende Polyisocyanate (z.B. GB-A 965 474, 1 072 956, US-A 3 567 763, DE-B 1 231 688), Umsetzungsprodukte der oben genannten Isocyanate mit Acetalen (z.B. DE-B 30 1 072 385 und polymere Fettsäureester enthaltende Polyisocyanate (z.B. US-A 3 455 883) sowie die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenen Destillationsrückstände, gegebenenfalls in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate.

Es können jedoch als Polyisocyanatkomponente auch Mischungen aus einer Polyisocyanatkomponente und einer Epoxidkomponente verwendet werden, die gegebe-

30

35

- nenfalls durch Wärmebehandlung in Gegenwart eines Alkylierungsmittels stabilisiert wurden, sog. Isocyanat/Epoxid-Kombinationsharze (z.B. DE-B 1 115 932, DE-B 2 655 367, DE-B 2 359 386, DE-A 2 430, EP-A 223 087. DE-A 2 432 952 (US-A 3 020 262), US-A 4 728 676, EP-A 272 563).
- Die Polyisocyanuratkunststoffe können gegebenenfalls durch Urethan-, Harnstoffund/oder Amidstrukturen modifiziert sein. Modifizierungen dieser Art erreicht man dadurch, daß Komponenten mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vor oder gleichzeitig mit der Trimerisierungsreaktion mit der Di- oder Polyisocyanatkomponenten umgesetzt werden.

Als Komponente mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen kommen Verbindungen mit einem Molekulargewicht in der Regel von 400 bis 10 000 in Frage. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 1 000 bis 8 000, bevorzugt solche vom Molekulargewicht 1 500 bis 4 000, z.B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 6, vorzugsweise aber 2 bis 4 Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyether, Polythioether, Polycarbonate und Polyesteramide.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechenden Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele für solche Carbonsäuren und deren Derivate seien genannt: Bernsteinsäure. Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure. Phthalsäure,

Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydro-phthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäurebisglykolester.

Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylglykol-(1,2) und Octandiol-(1,8), Hexandiol-(1,6), -(2,3),und Butylenglykol-(1,4) -(1,3),1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethylol-15 ethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Formit, Methylglykosid, ferner Di-, Tri-, Tetra- und höhrere Polyethylenglykole, Di- und höhere Polypropylenglykole sowie Di- und höhrere Polybutylenglykole in Frage, Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. e-Caprolactam, oder aus Hydroxycarbonsäuren, z.B. ∞-Hydroxycapronsäure, sind 20 einsetzbar. Es können jedoch auch die aus der Fettchemie bekannten hydroxyfunktionellen Polyester wie z.B. Rizinusöl und dessen Umesterungsprodukte verwendet werden.

Die in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 25 6 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyether sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Epichlorhydrin oder oder Styroloxid Butylenoxid, Propylenoxid, Tetrahydrofuran mit sich selbst, z.B. in Gegenwart vo Lewis-Katalysatoren wie BF₃, oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Ethylenoxid und Propy-30 lenoxid, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Glycerin, Sorbit, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ethanolamin oder Ethylendiamin hergestellt. Auch Hydroxylgruppen aufweisende Polybutadien sind geeignet. 35

30

35

Unter den Polythioethern kommen in Frage: Kondensationsprodukte von Thioglykol mit sich selbst und/oder anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Amincarbonsäuren oder Aminoalkoholen. Je nach Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten z.B. um Polythiomischether, Polythioetherester oder Polythioetheresteramide.

Als Polyacetale kommen die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Di(hydroxyethoxy)diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage, Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale wie z.B. Trioxan (DE-A 1 694 128) lassen sich geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol oder Thioglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen hergestellt werden können (DE-A 1 694 080, 2 221 751).

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und deren Mischungen gewonnen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxyverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl oder Kohlenhydrate, z.B. Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehydharze sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyverbindungen, in welchen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser, gelöster oder aufgepfropfter Form enthalten sind. Derartige modifizierte Polyhydroxyverbindungen werden z.B. erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder

25

Aminen) in situ in den Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in DE-B 1 168 075 und 1 126 142 sowie DE-A 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 220 796, 2 550 797, 2 550 833, 2 550 862, 2 633 293 und 2 693 254 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-A 3 389 413 bzw. DE-A 2 550 860 eine fertige wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxyverbindung zu vermischen und anschließend aus dem Gemisch Wasser zu entfernen.

Auch durch Vinylpolymerisation modifizierte Polyhydroxylverbindungen, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern (US-A 3 383 351, 3 323 093, 3 110 695, DE-B 1 152 536) odr Polycarbonatpolyolen (DE-B 1 769 795, US-A 3 637 909) erhalten werden, sind geeignet.

Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000, z.B. Mischungen von Polyethern und Polyestern, eingesetzt werden.

Ferner sind geeignet: endständige aromatische primäre Aminogruppen aufweisende Polyetherpolyamine, wie sie bereits beispielsweise gemäß den in EP-A 79 536, DE-A 2 948 419, DE-A 2 019 432, DE-A 2 619 840, US-A 3 808 250, 3 975 426 oder 4 016 143 beschriebenen Verfahren zugänglich sind sowie endständige aliphatische Aminogruppen aufweisende und gegebenenfalls verzweigte Polyethylen- und/oder Polypropylenalkohole.

Gegebenenfalls kommen als Komponente mit mindestens zwei reaktionsfähigen Wasserstoffatomen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 32 bis 400 in Frage, Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf.

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 32 bis 400 verwendet werden.

Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt:

Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), 10 Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, (hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, propan, Hexantriol-(1,2,6), Trimethylolethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Rizinusöl, Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Di- und höhere Polypropylenglykole mit einem Mole-15 kulargewicht bis 400, sowie und höhere Polybutylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Di(hydroxymethyl)hydrochinon, und N-Methyldiethanolamin, Triethanolamin Ethanolamin. Diethanolamin, 3-Aminopropanol.

20

25

Geeignete aliphatische Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,4-Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, 1,11-Undecamethylendiamin, 1,12-Docecamethylendiamin sowie deren Gemische, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan ("Isophorondiamin"), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiamin sowie deren Gemische, Perhydro-2,4'- und 4,4'-diaminodiphenylmethan, p-Xylylendiamin und Bis-(3-aminopropyl)methylamin. Auch Hydrazin und substituierte Hydrazine, z.B. Methylhydrazin und N,N'-Dimethylhydrazin kommen in Betracht.

Als Beispiele für aromatische Diamine seien Bisanthranilsäureester gemäß DE-A 2 040 644 und 2 160 590, 3,5- und 2,4-Diaminobenzoesäureester gemäß DE-A 2 025 900, die in den DE-A 1 803 635 (US-A 3 681 290), DE A 2 040 650 und 2 160 589 beschriebenen estergruppenhaltigen Diamine, die Ethergruppen aufweisenden Diamine gemäß DE-A 1 770 525 und 1 809 172 (US-A 3 654 364 und 3 736 295), gegebenenfalls in 5-Stellung substituierte 2-Halogen-1,3-phenylendiamine (DE-A 2 001 772, 2 025 896, 2 065 869), 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethan, Tolyendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenyldisulfide (DE-A 2 404 976), Diaminodiphenyldithioether (DE-A 2 509 404),

durch Alkylthiogruppen substituierte aromatische Diamine (DE-A 2 638 760), Diaminobenzolphosphonsäureester (DE-A 2 459 491), Sulphonat- oder Carboxylat-gruppen enthaltende aromatische Diamine (DE-A 2 720 166) sowie die in der DE-A 2 635 400 aufgeführten hochschmelzenden Diamine genannt. Beispiele für aliphatische-aromatische Diamine sind die Aminoalkylthioaniline gemäß DE-A 2 734 574.

10

15

5

Als Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 400 können auch Verbindungen wie 1-Mercapto-3-aminopropan, gegebenenfalls substituierte Aminosäuren, z.B. Glycin, Alanin, Valin, Serin und Lysin sowie gegebenenfalls substituierte Dicarbonsäuren, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure. 4-Hydroxyphthalsäure und 4-Aminophthalsäure verwendet werden.

Als weitere Hilfs- und Zusatzmittel sind für die Herstellung der Polyisocyanuratkunststoffe verwendbar: Treibmittel, weitere Trimerisierungskatalysatoren, weitere Katalysatoren, die z.B. die Reaktion zwischen Isocyanat und Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen katalysieren, oberflächenaktive Zusatzstoffe, Zellregler, Pigmente, Farbstoffe und Flammschutzmittel, ferner Stabilisatoren gegen Alterungsund Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe.

25

30

35

20

Treibmittel sind leicht flüchtige anorganische oder organische Substanzen. Als organische Treibmittel kommen z.B. halogensubstituierte Alkane wie Methylenchlorid oder Chloroform, chlor- und fluorsubstituierte Alkane oder Alkene wie Monofluortrichlormethan und Chlordifluormethan, ferner Butan, Pentan oder Isopentan, Hexan oder Heptan, als anorganische Treibmittel, z.B. Luft, CO₂ oder N₂O in Frage. Geeignet sind auch solche Verbindungen, die bei Reaktion mit Isocyanatgruppen Gase wie CO₂ abspalten, wie z.B. Wasser, kristallwasserhaltige Salze oder Milchsäure-Amin-Addukte (DE-A 3 934 955). Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung von Treibmitteln sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 108 und 109, 453 bis 455 und 507 bis 510 beschrieben.

10

15

20

25

30

35

Weitere Trimerisierungskatalysatoren sind solche wie sie beispielsweise in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie, Band E20 "Makromolekulare-Stoffe", Herausgeber H. Bartl, J.Falbe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart New York 1987, S. 1741-1744, A.A.R. Sayigh Adv. Urethane Sci. Technol 3 (1974) 141 und J.E. Kresta, C.S. Shen, K.C. Frisch, Adv. Urethane Sci. Technol 3 (1974 165 beschrieben werden, z.B. Alkalioxide wie Lithiumoxid, quartäre Ammoniumhydroxide, die Kombination Kaliumacetat/Diethylenglykol, Mannich-Basen aus sekundären Aminen. Dimethylamin und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd oder Ketonen wie Aceton. Methylethylketon oder Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenyol oder Bisphenol, Triazine wie z.B. 2,4,6-Tris[3-dimethylaminopropyl]hexahydro-1,3,5-triazin oder Friedel-Crafts-Katalysatoren wie z.B. Alumminiumtrichlorid. Der Anteil der erfindungsgemäßem katalytisch wirksamen Zusammensetzungen beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge an Trimerisierungskatalysator, erfindungsgemäß 10 bis 100 %, vorzugsweise 50 bis 100 %, besonders bevorzugt 80 bis 100 %. Der Katalysator oder das Katalysatorgemisch wird in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Reaktionsgemisches, eingesetzt.

Katalysatoren, welche beispielsweise die Reaktion zwischen Isocyanat und Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen katalysieren, sind z.B. tertiäre Amine, Triethylamin, N-Methylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylendiamin, Pentamethyldiethylentriamin und höhrere Homologe, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N-Methyl-N,N-Dimethylcyclohexylamin, 2-Methylimi-N'-dimethylaminoethylpiperazine, dazol, monocyclische und bicyclische Amidine (DE-A 1 720 633) sowie Amidgruppen (vorzugsweise Formamidgruppen aufweisenden tertiäre Amine gemäß DE-A 2 523 633 und 2 732 292). Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiäre Amine als Katalysator sind z.B. Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-diethanolamin-ethyl-diethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin. Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen in Frage, z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethylaminomethyltetramethyldisiloxan. Als Katalysatoren können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, verwendet

-

5

10

15

werden. Als organische Zinnverbindungen kommen neben schwefelhaltigen Verbindungen wie Di-n-octylzinnmercatid (DE-B I 769 367, US-A 3 645 927), vorzugsweise Zinn(II)salze von Carbonsäure wie Zinn(II)acetat, Zinn(II)actoat, Zinn(II)ethylhexoat und Zinn(II)laurat sowie Zinn(IV)-Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutyldichlorid, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnmaleat oder Dioctylzinndiacetat in Betracht. Selbstverständlich können alle oben genannten Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden. Katalysatoren oder das Katalysatorgemisch, welche die Reaktion von Isocyanat mit Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen katalysieren, werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, eingesetzt. Weitere Vertreter von verwendbaren Katalysatoren sowie die Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

20

25

30

Oberflächenaktive Zusatzstoffe sind z.B. Emulgatoren und Schaumstabilisatoren. Als Emulgatoren kommen z.B. die Natriumsalze von Rizinusölsulfonaten oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Diethylamin oder stearinsaures Diethanolamin in Frage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuen wie Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylmethandisulfonsäure oder von Fettsäuren wie Rizinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können mitverwendet werden. Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter infrage. Ferner können Zellregeler wie Paraffine, Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammschutzmittel, z.B. Tris(chlorethyl)phosphat, Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat oder -polyphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüssen, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlämkreise mitverwendet werden.

Die Reaktionskomponenten werden nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen werden im Kunststoff-Handbuch Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966 z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitverwendet, Man kann aber auch sogenannte "innere Trennmittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln, verwenden, wie sie z.B. aus DE-A 1 953 637, DE-A 2 121 670, DE-A 2 307 589, DE-A 2 431 968 und DE-A 2 404 310 bekannt sind, Bevorzugtes inneres Trennmittel ist das Ölsäure- oder Talölfettsäuresalz des amidgruppenhaltigen Amins, das durch Umsetzung von N-Dimethylaminopropylamin mit Ölsäure oder Talölfettsäure erhalten worden ist, bzw. das Salz aus 2 Mol Ölsäure und 1 Mol 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)octan.

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportverfahren hergestellt werden.

Die vorliegende Erfindung soll nun anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutert werden.

30

15

20

5 Beispiel 1 (Katalysatorzusammensetzung 1)

Man erhitzt eine Mischung aus 10,71 g Phenylglycidylether und 100 g Talölfettsäuresalz des amidgruppenhaltigen Amins, das durch Umsetzung von 3-Dimethylaminopropylamin mit Talölfettsäure erhalten wird, 3 Stunden auf 100°C. Man erhält eine gelbbräunliche Flüssigkeit, welche als Katalysatorzusammensetzung verwendet wird.

Beispiel 2 bis 8 (Katalysatorzusammensetzung 2 bis 8)

Man erhitzt die in der Tabelle 1 angegebenen Mengen an Carbonsäure, tertiärem Amin und Epoxid 3 h auf 100°C. Die resultierenden Flüssigkeiten werden als Katalysatorzusammensetzungen verwendet.

Tabelle 1

20

10

PGE:

Phenylglycidylether

FORM:

Bis(3-dimethylamino)formamid,

DER:

Bisphenol A-Bisglycidylether mit einem Epoxiäquivalentgewicht von

200 (DER 331 der Fa. DOW Chemicals),

25 DMCHA:

Dimethylcyclohexylamin.

EDENOL:

Epoxid auf der Basis von Fettsäure mit einem Epoxidäqui-

valentgewicht von 470 (EDENOL® B36 der Fa. Henkel).

| 30 | Beispiel | Epoxid | g | tertiäres Amin | g | Carbon säure | g |
|--------|---------------------------------|---|---|---------------------------------------|--|---|--|
| 35 | 2 3 4 5 6 7 8 | PGE PGE DER DER PGE EDENOL N,N-Bis(epoxy- propyl)anilin | 60 60 80 40 60 188,2 41,0 | FORM FORM FORM FORM DMCHA DMCHA DMCHA | 86 86 101,6 86 86 101,6 | Ölsäure Linolsäure Ölsäure Ölsäure Milchsäure Ölsäure Ölsäure | 113 112,2 113 113 36 113 113 |

10

Beispiel 9 (Katalysatorzusammensetzung 9)

Man erhitzt eine Mischung aus 100 g eines Polyetheresters mit einer Hydroxylzahl von 290 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 mg KOH/g, welcher durch Kondensation von 1 Mol Phthalsäureanhydrid mit 0,8 Mol Diethylenglykol und anschließende Umsetzung mit 1,4 Mol Ethylenoxid erhältlich ist, 20 g N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)formamid und 6,4 g Phenylglycidylether 3 h auf 100°C. Man erhält eine bräunliche Flüssigkeit, welche als Katalysatorzusammensetzung verwendet wird.

15

Beispiel 10 (Katalysatorszusammensetzung 10)

Man erhitzt eine Mischung aus 100 g eines Polyesters mit einer Hydroxylzahl von 210 mg KOH/g und einer Säurezahl von 1,8 mg KOH/g, welcher durch Kondensation von 1 Mol Phthalsäureanhydrid mit 0,8 Mol Diethylenglykol erhältlich ist, 20 g N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)formamid und 6,4 g Phenylglycidylether 3 h auf 100°C. Man erhält eine bräunliche Flüssigkeit, welche als Katalysatorenzusammensetzung verwendet wird.

Beispiel 11

Man verrührt in einem Pappbecher die jeweils angegebene Menge Katalysatorzusammensetzung mit 100 g Gewichtsteile Epoxid/Isocyanat-Kombinationsharz, welches aus 20 Gewichtsteilen eines Bisphenol-A-Bisglycicdylether (Epoxidäquivalentgewicht 180) und 80 Gewichtsteilen einer Isocyanatmischung (60 Gew.-%) 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 40 Gew.-% 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat) pro 100 Gew.Teilen Epoxid/Isocyanat-Kombinationsharz besteht und bestimmt die Abbindezeiten der Mischung.

30

Tabelle 2 (Abbindezeiten aus Beispiel 11)

| Katalysatorzusammen- setzung aus Beispiel | Aktivatorgeha Epoxid/Isocya Abbindezeiter | anat-Kombina | ationsharz n |
|--|---|----------------------------|------------------------------|
| | 10 g | 5 g | 2 g |
| 1 2 3 9 10 | 15 6 7 35 26 | 16 10 9 105 43 | 20 17 15 430 115 |

Beispiel 12 bis 22

20

25

5

10

15

Man verrührt in einem Pappbecher die in der Tabelle 3 jeweils angegebene Menge Katalysatorzusammensetzung mit 100 g des in der Tabelle angegebenen Isocyanates und bestimmt die Abbindezeiten der Mischung. Der Vergleich der nichterfindungsgemäßen Vergleichsbeispiele 12 bis 14 mit den Beispielen 15 bis 22 (s. Tabelle 3) zeigt, daß nur die erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung auch in Abwesenheit von Polyolen mit Isocyanaten mit günstigen Abbindezeiten zu Polyisocyanuratkunststoffen reagieren. In den Vergleichsbeispielen erfolgt die Reaktion mit Isocyanaten bzw. Prepolymeren nur sehr langsam, so daß die Mitverwendung von Polyolen zwingend nötig ist.

30

15

90

25

15

10

20

240

900

> 3600

> 3600

Abbindezeit in Sek.

| | 30 | 25 | | 20 | 20 | | 15 | | 10 | | | 5 |
|-----------------------------------|----------|---------------------|-----|--------|----------------------------|---------|---------|-----|-----|-----|---------|---|
| Katalysatorzusammen- setzungen | Vergleic | /ergleichsbeispiele | 6) | erfinc | erfindungsgemäße Beispiele | näße Be | ispiele | | | | | |
| | 12 | 13 | 14 | 15 | 91 | 17 | 81 | 19 | 20 | 21 | 22 | |
| | game I | - 1 | · | - 2 | - 2 | - 2 | 1 1 | 1 1 | | 1 1 | | |
| | 1 | , | ŗ | 1. | • | , | 7 | 1 (| , | ı | r 1 | |
| | 1 | • | | | | | • | 7 | ٠ , | | . , | |
| | 1 | | , | • | • | | | , | 7 | | | |
| | , | 1 | , | , | • | , | • | • | , | 1 | • • | |
| | <u>'</u> | , | | • | , | 1 | • | • | • | 1 | -1 | |
| | 001 | • | , | 8 | , 6 | • | | • | , | | 1 (| |
| | 1 | 8 | • | • | 3 | • | • 6 | , 6 | , 6 | 5 | | |
| | | ı | 001 | • | , | 2 | 3 | 3 | 3 | | <u></u> | |
| | | | | | | | | | | | | |

WO 93/12153 PCT/EP92/02825

- 26 -

Ē.

5 Tabelle 3

Vergleichskatalysatorzusammensetzung 1:

Lösung von 25 Gewichtsteilen Kaliumacetat in 75 Gewichtsteilen Diethylenglykol.

10 Isocyanat 1:

Polyisocyanatgemisch der Diphenylmethanreihe mit einem Isocyanatgehalt von 31 %, einem Zweikernanteil von 55 % und einer Viskosität von 100 mPas bei 25°C.

Isocyanat 2:

Urethangruppen aufweisendes Polyisocyanat mit einem Isocyanatgehalt von 29 %, hergestellt durch Umsetzung eines Polyisocyanatgemisches der Diphenylmethanreihe mit Tripropylenglykol. Das Polyisocyanatgemisch weist einen Zweikernanteil von 80 % auf. Die Viskosität beträgt 140 mPa.s.

20 Isocyanat 3:

Urethangruppen aufweisendes Polyisocyanat mit einem Isocyanatgehalt von 24 % und einer Viskosität von ca. 1000 mPa.s bei 25°C, hergestellt durch Umsetzung von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit Tripropylenglykol.

25 <u>Beispiel 23</u> (Beispiel für einen massiven Isocyanurat-Kunststoff)

90 Gewichtsteile auf Trimethylolpropan gestarteter Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolyether der Hydroxylzahl 35 mg KOH/g, 10 Gewichtsteile auf Propylenglykol gestarteter Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolyether der Hydroxylzahl 150 mg/KOH/g, 3 Gewichtsteile eines Gemisches aus 65 Gew.-% Zeolith und 35 Gew.-% Rizinusöl und 1,5 Gewichtsteile der Katalysatorzusammensetzung aus Beispiel 3 werden verrührt, mit 200 Gewichtsteilen Isocyanat 2 (s. Tabelle 3) vermischt und zu einer Platte mit einer Wandstärke von 10 mm bei einer Formtemperatur von 80°C vergossen. Die Abbindezeiten beträgt 47 Sekunden.

5 Beispiel 24 (Beispiel für einen massiven Isocyanurat-Kunststoff)

2,5 Gew.-Teile auf Trimethylolpropan gestarteter Ethylen/Propylenoxid-Mischpolyether der Hydroxylzahl 35 mg KOH/g und 0,3 Gew.-Teile Katalysatorzusammensetzung aus Beispiel 3 werden verrührt, mit 100 Gew.-Teilen Isocyanat 3 (s. Tabelle 3) vermischt und zu einer Platte mit einer Wandstärke von 4 mm bei einer Formtemperatur von 80°C vergossen. Die Abbindezeit beträgt 4 Minuten.

Beispiel 25

Die mechanischen Eigenschaften der Gießplatten aus den Beispielen 23 und 24 werden bestimmt. Die Gießplatten besitzen folgende Eigenschaften:

Tabelle 4

| 20 | Мевдгöве | Einheit | Platte aus Beispiel 23 | Platte aus Beispiel 24 |
|----|---|--|---------------------------------------|--|
| 25 | Rohdichte Biegefestigkeit Biege-E-Modul Zugfestigkeit Zug-E-Modul Reißdehnung Schlagzähigkeit | kg/mm ³ MPa MPa MPa MPa % kJ/m ² | 1200 52 1150 30 1000 5 | 1250 52 3200 30 2750 1 4 |

30.

WO 93/12153 PCT/EP92/02825

- 28 -

5 Beispiel 26 bis 30

(Beispiele für polyurethanmodifizierte, zellige Polyisocyanuratkunststoffe mit einer Rohdichte von ca. $300-500 \text{ kg/m}^2$)

ξ,

In einen Pappbecher wird die in Tabelle 5 angegebene Menge Polyolgemisch eingewogen. Nach Zugabe des Isocyanates wird mit einem Schnellrührer 30 Sekunden mit 2 000 U/min gerührt und in einer Form verschäumt. Nach 30 Minuten werden die Schäume entformt, und in einem auf 160°C vorgeheizten isolierten Behälter gegeben und über mindestens 3 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

15 Tabelle 5

10

Polyolgemisch:

Gemisch aus 240 Gew.-Teilen ethoxylierten Polyester aus Phthalsäureanhydrid und Diethylenglykol mit einer Hydroxylzahl von 300 mg KOH/g, 160 Gew.-Teilen Polypropylenglykol mit einer Hydroxylzahl von 265 mg KOH/g, 16 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Polyetherpolysiloxan-Schaumstabilisators (OS 50, Fa. Bayer AG, Leverkusen), 0,4 Gew.-Teilen Wasser, 6,0 Gew.-Teilen Katalysatorzusammensetzung nach Beispiel 2 und 1,0 Gew.-Teilen N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)-formamid).

25

20

Isocyanat 3:

Urethangruppen aufweisendes Polyisocyanat mit einem Isocyanatgehalt von 24 % und einer Viskosität von ca. 1 000 mPa.s bei 25°C, hergestellt durch Umsetzung von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit Tripropylenglykol.

30

Isocyanat 4:

Carbodiimidgruppen enthaltendes Polyisocyanat auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Isocyanatgehalt von 30 %.

5 Isocyanat 5:

Isocyanatmischung aus 60 Gew.-% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 40 Gew.-% 2,4'-Diphenyldiisocyanat).

| • | 0 |
|---|---|
| T | u |
| | |

15

25

30

35

| Beispiel | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
|---|-----------------|------------|----------------------|-----------------|----------------|
| Polyolgemisch Isocyanat 3 Isocyanat 4 Isocyanat 5 | 112 288 - | 130 270 | 140 - - 260 | 100 300 - | 91 309 - |
| KZ. ca. | 300 | 300 | 300 | 350 | 400 |
| Abbindezeiten ca. in Minuten | 15 | 9 | 8 | 12 | 13 |
| Rohdichte in Kg/m ³ | 475 | 440 | 310 | 465 | 410 |

20 Beispiel 31 bis 33

(Beispiele für polyurethanmodifizierte, zellige Polyisocyanuratkunststoffe mit einer Rohdichte von ca. 35-40 kg/m²)

In einen Papppbecher werden die in Tabelle 6 angegebenen Reaktionskomponenten bis auf das Isocyanat eingewogen und gemischt. Nach Zugabe des Isocyanates wird mit einem Schnellrührer die angegebene Zeit mit 2 000 U/min gerührt und in einer Form verschäumt. Die Beurteilung der Zellgröße und der Zellstruktur erfolgt visuell nach einer Skala von 1 bis 6, wobei 1 sehr gut, 2 gut, 3 befriedigend, 4 ausreichend, 5 mangelhaft und 6 ungenügend bedeuten.

Tabelle 6:

Polyol 1:

Polyester aus Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid, Trimethylolpropan und Propylenglykol mit einer Hydroxylzahl von 213 mg KOH/g und einer Viskosität von 550 mPa.s bei 75°C.

PCT/EP92/02825 WO 93/12153

- 30 -

Polyol 2: 5

Ethoxylierter Polyester aus Phthalsäureanhydrid und Diethylenglykol mit einer Hydroxylzahl von 300 mg KOH/g.

Polyol 3:

Polypropylenglykol mit einer Hydroxylzahl von 56 mg KOH/g und der Viskosität 10 von 300 mPa.s bei 25°C.

Stabilisator 1:

Handelsüblicher Polyetherpolysiloxan-Schaumstabilisator (B 8443, Fa. Goldschmidt, Essen). 15

Isocyanat 6:

Polyisocyanatgemisch der Diphenylmethanreihe mit einem Isocyanatgehalt von Isocyanatgehalt von 31 %, einem Zweikernanteil von 55 % und einer Viskosität von 200 mPa.s bei 25°C.

25 .

20

30

| 5 | Beispiel | 31 | 32 | 33 |
|----|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | N,N-Dimethylcyclohexylamin Katalysatorzusammensetzung aus Beispiel 2 Katalysatorzusammensetzung aus Beispiel 3 Katalysatorzusammensetzung aus Beispiel 6 | 1,0 5,5 - - | 0,8 - _6,5 - | 0,8 - - 6,5 |
| 10 | Polyol 1 Polyol 2 Polyol 3 Tris(chlorophenyl)phosphat Stabilisator 1 Wasser | 10 10 40 20 1,5 4,5 | 10 10 40 20 1,5 4.5 | 10 10 40 20 1,5 4,5 |
| 15 | Isocyanat 6 | 214 | 214 | 214 |
| 15 | Rührzeit in Sekunden Abbindezeiten in Sekunden Klebfreizeit in Sekunden | 10 68 183 | 10 61 179 | 10 89 300 |
| | Oberfläche | zäh | zäh | zäh- spröde |
| 20 | Zellgröße Zellstruktur Haftung Schrumpf bei 23°C Rohdichte in kg/m ³ | 2 2 2 kaum 37,3 | 2 2-3 4- kaum 36,7 | 2 2-3 3 kaum 35,7 |

30

;

10

15

5 Beispiel 34

10 g der Katalysatorzusammensetzung aus Beispiel 9 werden mit 100 g eines Isocyanatgemisches mit einem Isocyanatgehalt von 33,6 % verrührt, welches 40 Gew.-% 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 60 Gew.-% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat enthält, man entgast und vergießt die Reaktionsmischung in eine Form. Das Gemisch härtet nach ca. 3 Minuten zu einem klaren Gießkörper aus. Verwendet man statt der Katalysatorzusammensetzung aus Beispiel 9 10 g einer Mischung aus 100 g Polyester mit einer Hydroxylzahl von 290 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 mg/KOH/g, hergestellt durch Kondensation von 1 Mol Phthalsäureanhydrid mit 0,8 Mol Diethylglykol und anschließende Umsetzung mit 1,4 Mol Ethylenoxid, 20 g N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)formamid und 6,4 g Phenylglycidylether, ohne daß diese Mischung wärmebehandelt wurde, so härtet das Reaktionsgemisch innerhalb 120 Minuten nicht aus.

20 Beispiel 35

10 g Katalysatorzusammensetzung aus Beispiel 10 und 100 g Isocyanatgemisch aus Beispiel 33 werden in Analogie zu Beispiel 33 verrührt, entgast und vergossen. Das Reaktionsgemisch härtet nach 3 1/2 Minuten zu einem klaren Gießkörper aus.

25

30

25

5 Patentansprüche

- 1. Durch Erhitzen in eine Katalysatorzusammensetzung für die Trimerisierung von Isocyanatgruppen überführbare Mischung enthaltend
- a) eine oder mehrere Verbindungen, die gleichzeitig in einer Verbindung oder in getrennten Verbindungen Carbonsäuregruppen und tertiäre Aminogruppen aufweisen, wobei das molare Verhältnis von Carbonsäuregruppen zu tertiären Aminogruppen 0,01 bis 1,5 beträgt, und
 - b) mindestens eine Verbindung, die 1,2-Epoxidgruppen aufweist,
- wobei das molare Verhältnis von 1,2-Epoxidgruppen zur Summe der Carbonsäuregruppen und tertiären Aminogruppen zwischen 0,15 und 1 beträgt.
 - 2. Katalysatorzusammensetzung, erhältlich durch Erhitzen der Mischung nach Anspruch 1 auf eine Temperatur zwischen 50 und 150°C, vorzugsweise 80 bis 130°C, über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten.
- Verwendung der Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 2 zur Herstellung von Polyisocyanuratkunststoffen, vorzugsweise zelligen Polyisocyanuratkunststoffen.
- 30 4. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanuratkunststoffen durch Polymerisation von
 - a) Di- und/oder Polyisocyanaten,
- b) gegebenenfalls mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktionsfähigen Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen, molar im Unterschuß zu Komponente a),

c) gegebenenfalls weiteren Zusatzmitteln und Hilfsstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart der Katalysatorzusammensetzng nach Anspruch 2 erfolgt.

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 92/02825

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | | | | |
|--|--|---|----------------------------------|--|--|
| Int.C | | | | | |
| According to | International Patent Classification (IPC) or to both na | ational classification and IPC | | | |
| | DS SEARCHED | | | | |
| Minimum do | cumentation searched (classification system followed by c | lassification symbols). | | | |
| Int.C | | الم المام | - Golde convoked | | |
| Documentation | on searched other than minimum documentation to the ext | ent that such documents are included in the | e Helds searched | | |
| | · | • | | | |
| Electronic da | ta base consulted during the international search (name of | data base and, where practicable, search to | erms used) | | |
| | | | | | |
| DERWENT | WORLD PATENTS INDEX | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where app | propriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | |
| | | | | | |
| A | US,A,3620987 (ALEXANDER M. MC 16 November 1971 (16.11.71) | LAUGHLIN ET AL), | 1-4 | | |
| | | | 1 | | |
| A | US,A,3745133 (GIUSEPPE V. COM 10 July 1973 (10.07.73) | UNALE ET AL), | 1-4 | | |
| 2 | - | | 1-4 | | |
| A | US,A,3954684 (FARRISSEY, JR. 04 May 1976 (04.05.76) | EI MD/, | | | |
| A | US,A,3986991 (KOLAKOWSKI ET A | T) | 1-4 | | |
| | 19 October 1976 (19.10.76) | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | L | | |
| Furth | er documents are listed in the continuation of Box C. | See patent family annex. | | | |
| Special "A" docume | categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not considered | "I" later document published after the int date and not in conflict with the appl the principle or theory underlying th | ication but cited to appears the | | |
| to be of | f particular relevance document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance: th | e claimed invention cannot be | | |
| W . domm | ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is o establish the publication date of another citation or other | considered novel or cannot be cons step when the document is taken alo | ne | | |
| special | reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other | considered to involve an inventive | e step when the document is | | |
| means | ent reterring to an oral discussive, use, exhibition or orall ent published prior to the international filing date but later than | being obvious to a person skilled in | the art | | |
| "P" docum the pric | ent published prior to the international filing date out also dear | a document memorial transfer | | | |
| Date of the | actual completion of the international search | Date of mailing of the international se | | | |
| 01 N | March 1993 (01.03.93) | 18 March 1993 (18.03.9 |)3) | | |
| Name and | mailing address of the ISA/ | Authorized officer | | | |
| EURO | OPEAN PATENT OFRICE | | | | |
| F | Telephone No. | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

29/01/93

International application No.
PCT/EP 92/02825

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---------------------|---|--|
| US-A- 3620987 | 16/11/71 | NONE | |
| US-A- 3745133 | 10/07/73 | BE-A- 727969 DE-A,C- 1904575 DE-A- 1966261 FR-A- 2001334 GB-A- 1212663 | 05/08/69 28/08/69 27/01/72 26/09/69 18/11/70 |
| US-A- 3954684 | 04/05/76 | AU-A- 8221075 BE-A- 831160 CA-A- 1033895 DE-A,B- 2527242 GB-A- 1489820 JP-C- 930018 JP-A- 51030592 JP-B- 53008672 | 23/12/76 09/01/76 27/06/78 05/02/76 26/10/77 17/10/78 15/03/76 30/03/78 |
| JS-A- 3986991 | 19/10/76 | AU-A- 7717575 BE-A- 825014 CA-A- 1037646 DE-A,B,C 2502331 GB-A- 1471102 JP-C- 971388 JP-A- 50114393 JP-B- 54003717 SU-A- 897112 US-A- 3903018 | 08/07/76 30/07/75 29/08/78 07/08/75 21/04/77 27/09/79 08/09/75 26/02/79 07/01/82 02/09/75 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02825

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC5: C08G 18/02, C08G 18/18
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: CO8G

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

DERWENT WORLD PATENTS INDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichning der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | US, A, 3620987 (ALEXANDER M. MCLAUGHLIN ET AL), 16 November 1971 (16.11.71) | 1-4 |
| | | |
| A | US, A, 3745133 (GIUSEPPE V. COMUNALE ET AL), 10 Juli 1973 (10.07.73) | 1-4 |
| | | · |
| A | US, A, 3954684 (FARRISSEY, JR. ET AL), 4 Mai 1976 (04.05.76) | 1-4 |
| | • • | · |
| · I | | |
| | | |

| | Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen. |
|---|--|
| L | Feld C zu entnehmen. |

Siehe Anhang Patentfamilie. X

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht all bemoders bedoutram anzusehen ist
- älterer Dotument, das jedoch erst am odar nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einem Prioritätsanspruch zweifelbaft erscheinen zu itssen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutrung, eine Aumtellung oder andere Maßnahmen bezieht
- Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach dem beauspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berubend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman naheliegend

Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationaten Anmeldedatum, oder dem Prioritätudatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, tondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die besospruchte Erfindung kann allein sufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigteit beruhend betrachtet werden

- Veröffentlichung, die Mitglied derzeiben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

1 8. 03. 93

1 März 1993

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patendaan 2 NL 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016

JACK HEDLUND

Bevollmächtigter Bediensteter

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 92/02825

| | Bezei | chnung der Verö | TLICH ANGESE | it erforde | rlich unter | Angabe d | er in Betracht | Betr. Ans | pruch Nr. |
|-----------|-------|-----------------|--------------|------------|-------------|----------|----------------|-----------|-----------|
| ategorie* | komr | nenden Teile | CKOL AKOWSKT | ET AL) | , 19 Ok | tober 1 | L976 | 1-4 | |
| A | us, | (19.10.76) | (KOLAKOWSKI | | - | | | | |
| | | | | | | | | _ | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| - | - | | | | | | | | |
| UP. | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören 29/01/93

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 92/02825

| Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied Patenti | | Datum der Veröffentlichung | |
|--|---------|-------------------------------|---------------------|-------------|-------------------------------|--|
| US-A- | 3620987 | 16/11/71 | KEINE | | | |
| US-A- | 3745133 | 10/07/73 | BE-A- | 727969 | 05/08/69 | |
| | • | | DE-A,C- | 1904575 | 28/08/69 | |
| | | | DE-A- | 1966261 | 27/01/72 | |
| | | | FR-A- | 2001334 | 26/09/69 | |
| | | | GB-A- | 1212663 | 18/11/70 | |
| US-A- | 3954684 | 04/05/76 | AU-A- | 8221075 | 23/12/76 | |
| | | | BE-A- | 831160 | 09/01/76 | |
| | | | CA-A- | 1033895 | 27/06/78 | |
| | | | DE-A,B- | 2527242 | 05/02/76 | |
| | | | GB-A- | 1489820 | .26/10/77 | |
| | | | JP-C- | 930018 | 17/10/78 | |
| | | | JP-A- | 51030592 | 15/03/76 | |
| | | | JP-B- | 53008672 | 30/03/78 | |
| US-A- | 3986991 | 19/10/76 | AU-A- | 7717575 | 08/07/76 | |
| | | | BE-A- | 825014 | 30/07/75 | |
| | | | CA-A- | 1037646 | 29/08/78 | |
| | | • | DE-A,B,C | | 07/08/75 | |
| | | • | GB-A- | 1471102 | 21/04/77 | |
| | | | JP-C- | 971388 | 27/09/79 | |
| | | | JP-A- | 50114393 | 08/09/75 | |
| | | | JP-B- | 54003717 | 26/02/79 | |
| | | | SU-A- | 897112 | 07/01/82 | |
| | | | US-A- | 3903018 | 02/09/75 | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)